

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-212132

(43)Date of publication of application : 23.08.1990

(51)Int.Cl.

B29C 67/04
B29C 67/20
C08K 5/09
// B01D 39/16
C08F 8/50
B29K 23:00
B29K105:04
B29L 31:14

(21)Application number : 01-031091

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 13.02.1989

(72)Inventor : HIROSHIGE KUNIE
SHIRAKI TAKESHI
SUZUKI IWATOSHI

(54) METHOD OF MANUFACTURING POROUS SINTERED BODY OF ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE**(57)Abstract:**

PURPOSE: To weld firmly UHPE powder, and let the resulting product have excellent tensile strength notwithstanding its high porosity by carrying out the sintering of ultra-high molecular weight polyethylene (UHPE) in the presence of compound having an effect of cutting the molecular chain of UHPE at sintering temperature.

CONSTITUTION: When the ultra-high molecular weight polyethylene powder having the limiting viscosity (η) of at least 5 dl/g is sintered, the sintering should be conducted in the presence of a compound having an effect of cutting the molecular chain of polyethylene at the sintering temperature. As the compound having an effect of cutting the molecular chain of the UHPE at the sintering temperature, zinc salt of carboxylic acid having carbon atoms of 12 or 30, preferably, of 15 or 22 is used. In view of the fact that the porosity and tensile strength can be controlled most suitably, and that the obtained sintered mold is colorless and can be optionally colored, zinc stearate is used most preferably.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

⑫ 公開特許公報(A)

平2-212132

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)8月23日

B 29 C 67/04
67/20
C 08 K 5/09

KEP

D

6845-4F
8517-4F
6770-4J※

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 超高分子量ポリエチレンの多孔質焼結体の製法

⑯ 特 願 平1-31091

⑰ 出 願 平1(1989)2月13日

⑱ 発 明 者 広 重 国 衛 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑱ 発 明 者 白 木 武 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑱ 発 明 者 鈴 木 岩 俊 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑲ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

⑳ 代 理 人 弁理士 鈴木 郁男 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

超高分子量ポリエチレンの多孔質焼結体の製法

2. 特許請求の範囲

(1) (η) が5 dl/g以上の超高分子量ポリエチレン粉末を焼結するに際し、該焼結を、焼結温度に於いて前記ポリエチレンの分子鎖を切断する作用を有する化合物の存在下に行うことを特徴とする超高分子量ポリエチレンの多孔質焼結体の製法。

(2) 前記分子鎖を切断する作用を有する化合物が、炭素数が12~40のカルボン酸の亜鉛塩である請求項(1)記載の多孔質焼結体の製法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、超高分子量ポリエチレン(以下、UHPEという)の多孔質焼結体の製法に関するもので、より詳細には、UHPE焼結に際して、

焼結温度においてUHPEの分子鎖を切断する作用を有する化合物の存在下に焼結することにより、引張強度にすぐれ、安定した気孔率を保持したUHPEの多孔質焼結体を製造する方法に関する。

(従来の技術及びその問題点)

UHPEは、軽量で耐摩耗性、耐衝撃性、耐薬品性、自己潤滑性に優れるという特性を有するため、各種の電気部品、機械部品、ライニング材、構造部材、スポーツ用品など各方面にその用途が広がっている。

しかしながら、従来知られているUHPE粉末の粒径は比較的大きいため、焼結成形しても成形品の気孔率が小さく、かつ孔径が不均一になるという問題点があり、気体や液体の透過性能が要求される用途においては好適な対応ができないばかりでなく、可撓性や引張強度も十分優れたものとはいえず、広汎な用途に対して十分に対応できるには至っていない。

このような問題点を解決するために提案された

のが、特開昭61-174240号公報に開示された発明であり、この発明によれば、気孔率が20乃至60%、平均孔径が1乃至20 μ 、オルゼン剛性が100乃至2000 Kg/cm²、衝撃強度が3乃至30 Kg·cm/cm、破断点抗張力が20乃至100 Kg/cm²及び破断伸びが20乃至100という特定のUHP Eの球状粉末を焼結成形することにより、気孔率が高く、引張強度がすぐれ、孔径が小さく、かつ均一な多孔体がえられることが提案されている。

この発明は、小さく、しかも均一な孔径を高い割合で保持する引張強度の優れた焼結成形体がえられる点で意義のある発明であるが、気孔率と引張強度を同時にコントロールした多孔体を得るという点では必ずしも満足すべきものとはいえず、その更なる改良が望まれているものである。

(発明が解決しようとする問題点)

そこで、本発明の目的は、UHP E粉末間の融着強度を強固にし、かつ、気孔率と引張強度をコントロールした多孔体を焼結成形する方法を提供

(η)が5 dl/g以上、好ましくは8乃至25 dl/gという超高分子量のポリエチレンをいうが、ここにいうポリエチレンとは、エチレンのホモポリマーのみならず、エチレンとプロピレン-1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、4-メチレン-1-ペンテンなどの高結晶性共重合体であってもよい。極限粘度(η)が上記範囲より小さいUHP Eは、分子量が小さく、熔融粘度も低いため、焼結成形時に粒子全体が熔融軟化してしまい気孔率の高い成形体を得ることができない。

本発明におけるUHP E粉末の形状は実質状球状であることが好ましい。実質的に球状とは、真球状のものだけではなく、たとえば楕円状、まゆ状、コンペイトー状のような形状のものを包含したものである。また、該粉末の平均粒径は5乃至300 μ であり、さらに、5乃至50 μ の範囲にあることが好ましい。

UHP Eの焼結体における気孔率の関係は、一般に反比例することが知られている。すなわち、

することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明によれば、(η)が5 dl/g以上の超高分子量ポリエチレン粉末を焼結するに際し、該焼結を、焼結温度に於いて前記ポリエチレンの分子鎖を切断する作用を有する化合物の存在下に行うことを特徴とする超高分子量ポリエチレンの多孔質焼結体の製法が提供される。

(作 用)

本発明において、UHP Eを焼結する際に添加する化合物は、例えば、ステアリン酸亜鉛等のようにUHP Eの焼結温度において、UHP Eの分子鎖を切断する機能を有するものであり、この化合物は、焼結時にUHP E粉末の表面を部分的に分解せしめることによって、粉末相互の融着度合をコントロールできるため、成形物の気孔率と引張強度をコントロールすることができるものである。

(好適態様の説明)

本発明におけるUHP E粉末とは、極限粘度

UHP Eの粉末は、焼結時の加熱加圧により、粒子間の接触面積が大きくなり、粒子面のポーラス部分が減少し、嵩比重が上るにつれ、強度も比例して大きくなるが、焼結成形体の気孔率は小さくなる。

また、嵩比重が上ると、強度は上るものの成形体の誘電率が低下し、電気部材としての用途には適合しえないものとなる。

そこで、本発明者らは、誘電率の低下を来たさない程度の低い嵩比重を保ちながら、すぐれた強度、特にすぐれた引張強度を有し、高い気孔率を有するUHP Eの焼結成形体を得るための研究を重ねた結果、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明における最大の技術的特徴は、UHP Eの焼結に際して、焼結温度においてUHP Eの分子鎖を切断する作用を有する化合物の存在下に焼結を行う点にある。

前記化合物は、焼結温度においてUHP E粉末の粒子表面を部分的に分解せしめ、分子鎖を切断することにより、粉末相互が強固に融着されると

ともに、その度合いが好適にコントロールされ、高い気孔率を保持しつつ引張強度の高い焼結成形物を得ることができるものである。

焼結温度においてUHP Eの分子鎖を切断する作用を有する化合物としては、炭素数12乃至30、好ましくは15乃至22のカルボン酸の亜鉛塩が例示でき、具体的にはステアリン酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、パルミチン酸亜鉛、ペヘニン酸亜鉛、12-ヒドロキシステアリン酸亜鉛などの飽和カルボン酸又は不飽和カルボン酸の亜鉛塩を例示することができるが、気孔率と引張強度を最も好適にコントロールでき、しかも、無色であるために得られた焼結成形物に任意に着色が可能である点でステアリン酸亜鉛が最も好ましく使用される。

前記化合物の配合割合は、UHP Eに対して、0.01乃至2.0重量%であり、好ましくは、0.1乃至1重量%である。本発明における焼結は、前記UHP Eと分子鎖切断剤とを混合し、所望の金型に充填し、圧力0.1乃至10Kg/cm²、好ましく

は0.1乃至1Kg/cm²、温度135乃至230℃、好ましくは150乃至170℃で、1乃至60分、好ましくは5乃至20分で行うことができ、焼成後、水冷式の冷却プレス等により冷却して気孔率のコントロールを行うことが推奨される。

(発明の効果)

本発明は、前述したように、UHP Eの焼結を、焼結温度でUHP Eの分子鎖を切断する作用を有する化合物の存在下で行うことにより、UHP E粉末同士が強固に融着し、気孔率が高いにも拘らず、すぐれた引張強度を有する焼結成形物が得られ、こうして得られた焼結成形体は、任意の形状とすることができ、フィルターの用途に好適に使用することができる。

(実施例)

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

多孔体シートの気孔率、破断点強度、破断点伸びの評価を次の試験法により行った。

嵩密度：以下の見掛け比重により評価した。

多孔体シートより、約170mm×170mmの試験片を取り、70℃±5℃で乾燥し、恒量となったのち重量(W)と容積(V)から次式によって見掛け比重を求める。

見掛け比重(g/cm³)=W(g)/V(cm³)

気孔率：JIS Z 2506-1979(焼結含有合金の有効多孔率試験法)

破断点強度：ASTM D 638

破断点伸び：ASTM D 638

なお、同時に製品の嵩比重(g/cc)および極限粘度(η)(デカリン135℃で測定)についても測定した結果を併記した。

実施例1.

超高分子量ポリエチレン(η)=14.3dl/g、MFR=0.01g/10min未満、融点=136℃、及び嵩比重=0.38g/ccの粉末樹脂(商品名：ミベロンXM220、三井石油化学工業(株)製)にステアリン酸亜鉛0.1%を添加し、ヘンシェルミキサーでブレンドした粉末組成物を用い、片面に鏡面仕上

げ、クロムメッキした300mm×300mmの金属板に内寸法が150mm×150mmで厚みが4mmのシリコンゴム枠を乗せ、その内容積一杯に上記ブレンド組成物を充填し、その上にも一枚の、片面を鏡面仕上げした金属板(上記と同じ)を乗せて、加熱プレス機を用いて160℃、1Kg/cm²の圧力で5分間焼成後、水冷式冷却プレス機を用い、1Kg/cm²圧力を保持しながら5分間冷却して150mm×150mm×3.1mmの多孔体を得た。

実施例2.

ステアリン酸亜鉛の量を0.5重量%とする以外は実施例1と同様に行った。

比較例1.

ステアリン酸亜鉛を添加しなかった以外は実施例1と同様に行った。

比較例2. 比較例3.

ステアリン酸亜鉛を添加しないのと同時に、焼結体成形の際の加熱圧力及び冷却圧力を下記の如く変更する以外は実施例1と同様に行った。

	比較例 2	比較例 3
加熱圧力 (Kg/cm ²)	2.5	1.5
冷却圧力 (Kg/cm ²)	2.5	1.5

以上の結果を表に示す。

表

	気孔率 (%)	厚み (mm)	破断点抗張力 (Kg/cm ²)	破断点伸び (%)	嵩比重 (g/cc)	(η) (dl/g)
実施例 1	41	3.1	55	60	0.558	13.0
実施例 2	37	2.8	70	50	0.598	12.5
比較例 1	42	3.1	40	50	0.548	14.5
比較例 2	33	2.3	70	63	0.637	—
比較例 3	41	3.0	44	55	0.558	—

* 未測定

第 1 頁の続き

⑤Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号
// B 01 D 39/16	MHY H	6703-4D
C 08 F 8/50		7921-4J
B 29 K 23:00		
105:04		
B 29 L 31:14		4F